



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 11 483 A 1**

⑤ Int. Cl. 5:
C08 J 11/14
C08 J 11/18
C10 G 1/10
// C08L 21:00

⑲ Aktenzeichen: P 44 11 483.4
⑳ Anmeldetag: 28. 3. 94
㉑ Offenlegungstag: 6. 10. 94

DE 44 11 483 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④

01.04.93 JP 100403/93 01.04.93 JP 100404/93
01.04.93 JP 100405/93

⑦① Anmelder:

Yamasaki, Nakamichi, Takaoka, Kochi, JP;
Nishikawa Rubber Co., Ltd., Hiroshima, JP

⑦④ Vertreter:

Hoormann, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 28209 Bremen;
Goddar, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Liesegang, R.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 80801 München; Winkler, A.,
Dr.rer.nat., 28209 Bremen; Tönhardt, M., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40583 Düsseldorf;
Stahlberg, W.; Kuntze, W.; Kouker, L., Dr., 28209
Bremen; Huth, M., 6228 Eltville; Ebert-Weidenfaller,
A., Dr. jur., 28209 Bremen; Nordemann, W., Prof. Dr.,
10719 Berlin; Nordemann, A., Dr. jur., 28717 Bremen;
Vinck, K., Dr.; Hartin, P., Prof. Dr.; vom Brocke, K.,

10719 Berlin; Omsels, H., 80801 München; Titz, G.,
04103 Leipzig; Pasetti, M., Dr., Rechtsanwälte, 10719
Berlin

⑦② Erfinder:

Yamasaki, Nakamichi, Kochi, JP; Tsuda, Kenji,
Hiroshima, JP; Okuda, Hiroyuki, Hiroshima, JP;
Tenno, Toshinari, Hiroshima, JP

⑥④ Verfahren zur Entschwefelung von schwefelhaltigen Zusammensetzungen durch hydrothermale Reaktion und Verfahren zur Umwandlung vulkanisierter Kautschuke in Öle unter Verwendung überkritischer wäßriger Flüssigkeiten

⑥⑦ Ein Verfahren zur Entschwefelung einer schwefelhaltigen Zusammensetzung wird beschrieben. Das Verfahren umfaßt die Bereitstellung einer schwefelhaltigen Zusammensetzung, die Zugabe eines wäßrigen Mediums und eines Schwefel-Absorptionsmittels zur Zusammensetzung und das Unterziehen der resultierenden Mischung unter eine hydrothermale Reaktion unter spezifischen Bedingungen, um ein entschwefeltes Produkt zu erhalten. Wenn die schwefelhaltige Zusammensetzung aus vulkanisierten Kautschuken hergestellt ist, kann der Kautschuk durch Behandlung des Kautschukproduktes unter überkritischen Bedingungen unter Verwendung eines wäßrigen Mediums in ölige Substanzen umgewandelt werden. Die Umwandlungsreaktion wird durch Zugabe von Metalloxiden und -salzen beschleunigt.

DE 44 11 483 A 1

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von schwefelhaltigen Zusammensetzungen durch hydrothermale Reaktion. Mit dem Verfahren wird es möglich, fossile Brennstoffe zu entschwefeln, schädliche Schwefelkomponenten zum Zeitpunkt der Herstellung von Polymeren zu eliminieren und vulkanisierte Kautschukprodukte wieder aufzubereiten. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Umwandlung von vulkanisierten Kautschukprodukten, wie etwa Reifen, Schläuchen und ähnlichen Kautschukartikeln, in Öle zu Recycling-Zwecken. Die Erfindung betrifft auch einen Katalysator, der für die Reaktion zur Umwandlung von vulkanisierten Kautschukprodukten in Öle brauchbar ist.

Wie in der Technik bekannt ist, sind Hydroentschwefelungsverfahren zur Reinigung und Entschwefelung in weitem Umfang eingesetzt worden. Zum Beispiel ist das Pan-Verfahren zur Wiederaufbereitung von vulkanisiertem Kautschuk eingesetzt worden. Die bekannten Hydroentschwefelungsverfahren haben jedoch das Problem, daß Nebenprodukte produziert werden und daß, wenn vulkanisierter Kautschuk wiederaufbereitet wird, Schwefelkomponente unvermeidlich im wiederaufbereiteten Kautschuk zurückbleibt. Insbesondere sind die bekannten Verfahren wegen der Bildung von Nebenprodukten und einer niedrigen Entschwefelungsrate nachteilig.

Im allgemeinen sind Artikel aus vulkanisiertem Kautschuk als wiederaufbereiteter Kautschuk zum Beispiel gemäß dem oben erwähnten Pan-Verfahren, bei dem die Quervernetzungen gespalten werden, eingesetzt worden. Alternativ sind Artikel aus vulkanisiertem Kautschuk in Verbrennungsanlagen zur Gewinnung von Wärmeenergie einfach verbrannt worden. Der Einsatz der Artikel aus vulkanisiertem Kautschuk als wiederaufbereiteter Kautschuk bedeutet die Wiederverwendung der Artikel, bedeutet aber nicht ein tatsächliches Recycling. Andererseits weist die Gewinnung als Wärmeenergie nach Verbrennung das Problem auf, daß die Kautschukartikel nicht als eine erneuerbare Quelle eingesetzt werden können, wobei der zugesetzte Wert nicht hoch ist.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Entschwefelung von schwefelhaltigen Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, durch das eine sehr hohe Entschwefelungsrate ohne irgendeinen nachteiligen Einfluß auf die Zusammensetzung erreicht werden kann.

Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Entschwefelungsverfahren unter Verwendung einer hydrothermalen Reaktion zur Verfügung zu stellen, durch das die Entschwefelung fossiler Brennstoffe, die Eliminierung schädlicher Schwefelkomponente zum Zeitpunkt der Herstellung von Polymeren und die Wiederaufbereitung von vulkanisiertem Kautschuk effizient durchgeführt werden können.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Umwandlung oder Zersetzung von Artikeln aus vulkanisiertem Kautschuk zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen mit einer hohen Umsetzungsgeschwindigkeit bereitzustellen.

Es ist eine noch weitere Aufgabe der Erfindung, einen Katalysator zur Verfügung zu stellen, der im Verfahren zur Umsetzung oder Zersetzung von Artikeln aus vulkanisiertem Kautschuk effektiv eingesetzt wird.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Entschwefelung einer schwefelhaltigen Zusammensetzung zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren umfaßt, daß eine schwefelhaltige Zusammensetzung bereitgestellt wird, ein wäßriges Medium und ein Schwefel-Absorptionsmittel zur Zusammensetzung zugegeben werden und die resultierende Mischung einer hydrothermalen Reaktion unter Bedingungen einer Temperatur von 350 bis 420°C und einem Druck von nicht weniger als 150 kg/cm² für einen zur Entschwefelung ausreichenden Zeitraum unterzogen wird. Vorzugsweise kann das wäßrige Medium eine alkalische wäßrige Lösung sein, obgleich auch Wasser verwendet werden kann. Wenn die Zusammensetzung der Entschwefelung unter solchen hydrothermalen Bedingungen, wie oben definiert, unterzogen wird, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit merkbar.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird auch ein Verfahren zur Umwandlung von Produkten aus vulkanisiertem Kautschuk (Gummi) in ein Ölgemisch, das hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht, zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren umfaßt, daß ein Kautschukprodukt, das mit Schwefel oder einem Peroxid vulkanisiert ist, bereitgestellt wird, ein wäßriges Medium dem Kautschukprodukt zugegeben wird, die resultierende Mischung unter überkritischen Bedingungen einer Temperatur von 374 bis 500°C und einem Druck von nicht weniger als 225 kg/cm² einer Zersetzung unterzogen wird, wodurch eine ölige Substanz erhalten wird, die hauptsächlich aus gemischtem Kohlenwasserstoff besteht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden nicht weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Kautschukprodukt, eines Metallsalzes oder -oxides zur Mischung zugegeben, um die Zersetzung des Produktes aus vulkanisiertem Kautschuk mittels des überkritischen wäßrigen Mediums zu erleichtern.

Weitere Merkmale und Vorteile ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnungen erläutert sind. Dabei zeigt:

Fig. 1 ein Flußdiagramm, das ein Entschwefelungsverfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung zeigt;

Fig. 2 ein Flußdiagramm, das ein Verfahren zur Umwandlung und Zersetzung von vulkanisiertem Kautschuk in ein Kohlenwasserstoffgemisch zeigt;

Fig. 3 ein Diagramm, das den Typ von Reaktionsprodukt oder -spezies in Beziehung zu den Variationen in Temperatur und Druck eines wäßrigen Mediums zeigt;

Fig. 4 ein Diagramm, das das Füllverhältnis in Beziehung zu den Variationen in Temperatur und Druck eines wäßrigen Mediums zeigt;

Fig. 5 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Kohlenwasserstofföl-Ausbeute und den Gewichtsprozenten einer Kautschukprobe zeigt;

Fig. 6 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Kohlenwasserstofföl-Ausbeute und dem Füllverhältnis

zeigt;

Fig. 7 ein Diagramm, das die Kohlenwasserstofföl-Ausbeute oder das Gewicht an klebrigem Material in Beziehung zur Variation in der Reaktionstemperatur zeigt;

Fig. 8 ein Diagramm, das die Kohlenwasserstofföl-Ausbeute oder das Gewicht an klebrigem Material in Beziehung zu der Variation in der Reaktionszeit zeigt;

Fig. 9 ein Diagramm, das die Kohlenwasserstofföl-Ausbeute oder das Gewicht an klebrigem Material in Beziehung zur Variation in der NaOH-Konzentration in einer wäßrigen NaOH-Lösung zeigt;

Fig. 10 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Ölausbeute und der Reaktionszeit ohne Verwendung irgendeines Metallsalz- oder -oxid-Katalysators zeigt;

Fig. 11 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Ölausbeute und der Reaktionszeit zeigt, wenn die Umwandlungsreaktion in der Gegenwart eines Metallsalz- oder -oxid-Katalysators bewirkt wird;

Fig. 12 eine schematische Ansicht, die den Entschwefelungsmechanismus gemäß der Erfindung zeigt; und

Fig. 13 eine schematische Ansicht, die die Umwandlungsreaktion in ein Kohlenwasserstofföl gemäß der Erfindung zeigt.

Beim Entschwefelungsverfahren gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird zunächst eine (ein) schwefelhaltige(s) organische Zusammensetzung oder Produkt bereitgestellt. Wenn die Zusammensetzung oder das Produkt in ihrer (seiner) Natur fest ist, wird solch ein Produkt in feine Stücke geschnitten oder zerteilt. Danach wird ein wäßriges Medium zu der Zusammensetzung oder dem Produkt zusammen mit einem Schwefel-Absorptionsmittel zugegeben. Die resultierende wäßrige Mischung oder Dispersion wird dann einer hydrothermalen Behandlung unter spezifischen Bedingungen unterzogen, um phasengetrennte Produkte zu erhalten, einschließlich einer organischen Phase, einer wäßrigen Phase und einer festen Phase. Wenn die organische Phase von den anderen Phasen getrennt und einer Fraktionierung unterworfen wird, wird ein im wesentlichen schwefelfreies organisches Produkt erhalten.

Es wird nunmehr Bezug genommen auf die beigefügten Zeichnungen, insbesondere auf Fig. 1. Fig. 1 zeigt ein Verfahren zur Entschwefelung eines Produktes aus vulkanisiertem Kautschuk (Gummi), das typisch ist für die schwefelhaltige Zusammensetzung gemäß einer Ausführungsform der Erfindung. In der Figur wird zunächst ein vulkanisierter Kautschuk bereitgestellt. Vorzugsweise wird der Kautschuk (Gummi) in feine Stücke geschnitten oder zerteilt. Anschließend wird ein wäßriges Medium zu den feinen Stücken zusammen mit einem Schwefel-Absorptionsmittel zugegeben und einer hydrothermalen Behandlung und Phasentrennung unterworfen, um eine organische Phase, eine wäßrige Phase und ein Metallsulfid zu erhalten. Wenn die organische Phase einer Fraktionierung unterworfen wird, kann ein Kohlenwasserstofföl und Teer erhalten werden.

Die schwefelhaltige Ausgangszusammensetzung oder das schwefelhaltige Ausgangsprodukt, die (das) in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann irgendein vulkanisierter Kautschuk (Gummi) sein, wie etwa vulkanisierter natürlicher Kautschuk, vulkanisierter synthetischer Kautschuk, wie etwa Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und dergleichen, fossile Brennstoffe, Ausgangsmonomere, die verwendet werden, um Polymere herzustellen, sofern sie Schwefelbindungen enthalten.

Wenn die Ausgangszusammensetzung oder das Ausgangsprodukt in ihrer (seiner) Natur fest ist, ist es bevorzugt, daß die Zusammensetzung oder das Produkt in feine Stücke zerteilt und geschnitten wird, um die hydrothermale Behandlung zu erleichtern.

Im Entschwefelungsverfahren der Erfindung wird die Ausgangszusammensetzung oder das Ausgangsprodukt anschließend mit einem wäßrigen Medium und einem Schwefelabsorptionsmittel vermischt. Die Beispiele für das wäßrige Medium schließen Wasser und eine basische wäßrige Lösung ein. Die basische wäßrige Lösung schließt zum Beispiel eine wäßrige Lösung eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxids oder -salzes ein, wie etwa NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder dergleichen. Vorzugsweise wird eine 1N bis 5N basische wäßrige Lösung verwendet und bevorzugter wird NaOH verwendet, wegen seiner leichten Verfügbarkeit. Wenn Wasser verwendet wird, dauert es länger, um denselben Grad an Entschwefelung zu erreichen, oder bis zum Ende der hydrothermalen Behandlung. Beispiele für das Schwefel-Absorptionsmittel schließen Metallsalze, wie etwa $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und dergleichen, und Metalloxide, wie etwa ZnO, CoO, MoO_3 , NiO und dergleichen, ein.

Das Schwefel-Absorptionsmittel sollte in einer Menge zugegeben werden, die äquivalent zu oder höher als die Menge an Schwefel im Ausgangsmaterial ist. In diesem Zusammenhang ist es jedoch bei mit Schwefel vulkanisierten Kautschuken, wenn ZnO oder ein ähnliches Vulkanisierhilfsmittel in einer Menge vorhanden ist, die die obige Anforderung erfüllt, nicht immer notwendig, zusätzlich das Schwefel-Absorptionsmittel zuzugeben.

Die Mischung, die ein Ausgangsmaterial, ein wäßriges Medium und ein Schwefel-Absorptionsmittel umfaßt, wird einer hydrothermalen Behandlung unterzogen, bei der Wasser mit hoher Temperatur und hohem Druck vorhanden ist. Die hydrothermale Behandlung wird üblicherweise in einem druckbeständigen Behälter ausgeführt, wie etwa einem Autoklaven, unter Bedingungen einer Temperatur von 350 bis 420°C und einem Druck von nicht weniger als 150 kg/cm² für eine zur Entschwefelung ausreichende Zeit. Die Reaktionszeit wird vorzugsweise so bestimmt, daß ein Schwefelgehalt (der weiter unten definiert ist) von nicht mehr als 0,5% erreicht wird.

Die Entschwefelung durch die hydrothermale Behandlung wird, mehr oder weniger, durch mehrere Parameter beeinflusst, einschließlich des Füllverhältnisses, d. r. Gewichtsprozent Ausgangsmaterial, der Reaktionszeit und des Schwefelgehaltes. Diese Parameter sind in der vorliegenden Erfindung wie folgt definiert:

Füllverhältnis (%): $(\text{Gesamt volumenausgangsmaterial und wäßriges Medium}) / (\text{Innen volumen eines Autoklaven}) \times 100$
 Gewichtsprozent Ausgangsmaterial: $(\text{Gewicht Ausgangsmaterial}) / (\text{Gesamtgewicht Ausgangsmaterial und wäßriges Medium}) \times 100$.

Reaktionszeit: Haltezeit nach Erreichen einer vorbestimmten Reaktionstemperatur.

Schwefelgehalt (%): $(\text{Schwefelmenge in einem Öl-Endprodukt}) / (\text{Schwefelmenge im Ausgangsmaterial}) \times 100$.

Unter Bedingungen der hydrothermalen Reaktion, die oben definiert sind, findet im Reaktionssystem eine heftige Ionisation statt, durch die die hydrothermale Reaktion sehr aktiv voranschreitet. Dies führt zu einem ausgeprägten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Schwefelbindungen in der Zusammensetzung oder dem Produkt, die (das) fest, flüssig oder gasförmig in ihrer (seiner) Natur sein kann, werden gespalten. Die resultierende freie Schwefelkomponente wird unmittelbar an die Metallkomponente gebunden, die aus dem Schwefel-Absorptionsmittel erzeugt wird oder ursprünglich in der Zusammensetzung enthalten ist. Wenn Wasser verwendet wird, besitzt es keine ionischen Spezies in sich selbst. Ionenquellen sind jedoch in der Ausgangszusammensetzung oder den Ausgangsprodukten enthalten und werden ins Wasser herausgelöst, was auf der Grundlage der Ionisierung zur hydrothermalen Reaktion führt. In diesem Sinne ist die Verwendung einer basischen wäßrigen Lösung mit einer Normalität von nicht weniger als 1 bevorzugt. Tatsächlich schreitet die Reaktion schneller voran, wenn die basische wäßrige Lösung verwendet wird.

Das Füllverhältnis liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40% und die Gew.-% Ausgangsmaterial liegen zwischen 30 und 70%. Die Gründe hierfür werden bei einer anderen Ausführungsform weiter unten detailliert beschrieben werden.

Wie zuvor angegeben, ist das Verfahren gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung nicht nur auf die Wiederaufbereitung von Produkten aus vulkanisiertem Kautschuk (Gummi) anwendbar, sondern auch auf die Entschwefelung von fossilen Brennstoffen, wie etwa Kohle, Rohöle und natürliche Gase, und auch auf die Entfernung von schädlicher Schwefelkomponente aus Ausgangsmaterialien, die verwendet werden, um Polymere herzustellen.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels genauer beschrieben.

Beispiel

Ein vulkanisierter Kautschuk, der hergestellt wurde aus einer Zusammensetzung, die aus 100 Gewichtsteilen Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), 3 Gewichtsteilen Dityldisulfid, 5 Gewichtsteilen Zinkoxid, 2 Gewichtsteilen Schwefel und 2 Gewichtsteilen eines Beschleunigers DM bestand, wurde in feine Stücke geschnitten oder zerteilt. 3 Gewichtsteile ZnO , das als ein Schwefel-Absorptionsmittel diente, wurden zu den feinen Stücken zugegeben, wie in Fig. 1 gezeigt. Danach wurde eine wäßrige 1N NaOH-Lösung oder reines Wasser zur Mischung mit einem Gewichtsprozentanteil vom Ausgangskautschuk von 23% zugegeben. Die Mischung wurde in einen geeigneten druckbeständigen Behälter gegeben, wie etwa einen Autoklaven kleiner Größe, mit einem Füllverhältnis von 40%. Dann wurde der Behälter in einen Ofen mit Induktionsheizung unter Verwendung kommerziellen elektrischen Stroms gegeben. Der Inhalt wurde mit einer Geschwindigkeit von $40^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf eine Temperatur von 420°C erhitzt, bei der die hydrothermale Behandlung für 30 Minuten für die wäßrige NaOH-Lösung und für 1,5 Stunden für reines Wasser ausgeführt wurde. Das phasengetrennte Produkt wurde durch Fraktionierung erhalten, so daß ein Brennstofföl erhalten wurde, das im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen und einem Teer bestand.

Der Einfluß der Art des wäßrigen Mediums auf den Schwefelgehalt im Öl war wie folgt:

| wäßriges Medium | Schwefelgehalt (%) |
|------------------------|--------------------|
| wäßrige 1N NaOH-Lösung | 0,46 |
| reines Wasser | 5,6 |

Wie aus den obigen Ergebnissen deutlich wird, ist die Verwendung der basischen wäßrigen Lösung bevorzugt. In diesem Beispiel betrug der Schwefelgehalt im anfänglichen vulkanisierten Kautschuk (Gummi) 3,1% und der Schwefelgehalt im endgültigen Öl betrug 0,028%, wenn die wäßrige NaOH-Lösung verwendet wurde. Somit betrug die Entschwefelungsrate 99,92%. Man kann sehen, daß das Entschwefelungsverfahren gemäß dieser Ausführungsform sehr wirkungsvoll ist.

Im obigen Beispiel wurde der rußfreie vulkanisierte Kautschuk verwendet. Wenn ein vulkanisierter Kautschuk verwendet wird, der einen Rußzusatz enthält, werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung wird nun beschrieben. In dieser Ausführungsform wird der anfängliche vulkanisierte Kautschuk unter überkritischen Bedingungen unter Verwendung eines wäßrigen Mediums in ein Kohlenwasserstofföl umgewandelt. Unter diesen Bedingungen wird bewirkt, daß Flüssigphasenreaktionen, die durch Ionen auftreten, und Dampfphasenreaktionen, die durch Radikale auftreten, homogen ablaufen. Eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist gewährleistet.

Gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung wird zunächst ein anfängliches Produkt aus vulkanisiertem Kautschuk bereitgestellt, wie in Fig. 2 dargestellt. Das Produkt wird vorzugsweise in feine Stücke zerteilt oder geschnitten, wie in der ersten Ausführungsform. Ein wäßriges Medium, wie etwa Wasser oder eine basische wäßrige Lösung, wird zu den feinen Stücken zugegeben. Danach wird die Mischung unter überkritischen Bedingungen eines wäßrigen Mediums einer Zersetzung zu einer öligen Substanz unterzogen. Als eine Folge wird die Reaktionsmischung in eine ölige und eine wäßrige Phase getrennt, wobei sich feste Materialien unten absetzen.

Das anfängliche Produkt aus vulkanisiertem Kautschuk kann Kautschuke einschließen, die mit Schwefel oder Peroxid vulkanisiert sind. Solche Kautschuke schließen nicht nur synthetische Kautschuke ein, sondern auch natürliche Kautschuke. Im Hinblick auf die Qualität der endgültigen öligen Substanz ist es bevorzugt, einen synthetischen Kautschuk zu verwenden, wie etwa Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, SBR, NBR, IIR und dergleichen.

Das wäßrige Medium, das mit dem Ausgangskautschuk vermischt wird, kann Wasser sein. Vorzugsweise wird eine basische wäßrige Lösung verwendet, wie sie in der ersten Ausführungsform verwendet wird, wobei bei typisches Beispiel hierfür eine wäßrige 1N bis 5N NaOH-Lösung ist.

Die Mischung wird in einem druckbeständigen Behälter unter überkritischen Bedingungen bei einer Temperatur im Bereich von 374 bis 500°C und einem Druck, der niedriger ist als 225 kg/cm², behandelt. Die Zusammensetzung und Ausbeute einer endgültigen öligen Substanz kann, mehr oder weniger, von mehreren Reaktionsparametern abhängen, die nicht nur die Temperatur und den Druck einschließen, sondern auch die Reaktionszeit, den Gewichtsprozent Ausgangskautschuk, das Füllverhältnis und den Typ des wäßrigen Mediums. Zusätzlich, wie im weiteren noch genauer beschrieben wird, beeinflußt das Vorhandensein eines Metalloxyds oder -salzes im Reaktionssystem die Ausbeute an Endprodukt und die Reaktionsgeschwindigkeit in großem Maße.

Die Reaktionen unter überkritischen Bedingungen, unter denen die Temperatur höher sein sollte als eine kritische Temperatur von etwa 374°C oder darüber in einem geschlossenen System, sind insbesondere in Fig. 3 dargestellt. Wie aus Fig. 3 deutlich wird, durchläuft vulkanisierter Kautschuk bei einer Temperatur von weniger als 200°C eine Hydrolyse. Bei einem Druck von weniger als 150 kg/cm² durchläuft der Kautschuk eine Dehydratisierung und Kondensation. Unter in geeigneter Weise kontrollierten überkritischen Bedingungen durchläuft der Kautschuk sowohl Hydrolyse als auch Kondensation durch Dehydratisierung. Insbesondere werden Bindungen zwischen Heteroatomen und gesättigten Kohlenstoffatomen durch Hydrolyse gespalten. Zusätzlich wird die Zersetzungsreaktion des Kautschuks zu einer öligen Substanz sehr schnell.

Die gegenseitigen Abhängigkeiten zwischen der Reaktionszeit, den Gewichtsprozent Ausgangskautschuk, dem Füllverhältnis, der Ölausbeute, dem Gewicht an klebrigem Material und dergleichen werden gemäß der folgenden grundlegenden Vorgehensweise bestimmt.

Ein anfänglicher vulkanisierter Kautschuk, der aus 100 Gewichtsteilen EPDM, 3 Gewichtsteilen Dixylyldisulfid, 5 Gewichtsteilen Zinkoxid, 2 Gewichtsteilen Schwefel und 2 Gewichtsteilen eines Beschleunigers DM besteht, wird in feine Stücke zerteilt. Danach werden 3 Gewichtsteile ZnO, das als ein Schwefelabsorptionsmittel dient, zu den feinen Stücken zugegeben, gefolgt vom Einbringen in eine wäßrige NaOH-Lösung in einen Ofen mit Induktionsheizung oder einen Autoklaven kleiner Größe zur Zersetzung des vulkanisierten Kautschuks zu einer öligen Substanz unter überkritischen Bedingungen.

In Fig. 4 ist das Füllverhältnis in Beziehung zu den Variationen in der Temperatur und dem Druck dargestellt. Aus der Figur kann man sehen, daß das Füllverhältnis gesteigert werden kann, wenn höhere Drücke verwendet werden. In ähnlicher Weise kann, wenn höhere Temperaturen verwendet werden, kein höheres Füllverhältnis verwendet werden. Innerhalb der oben definierten überkritischen Bedingungen liegt das Füllverhältnis vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40%.

Fig. 5 zeigt die Beziehung zwischen der Ausbeute einer öligen Substanz und den Gewichtsprozent des Ausgangskautschuks, wenn bestimmt unter Bedingungen, bei denen der Ausgangskautschuk mit einer Heizrate von 40°C/Minute bei einem Füllverhältnis von 25% auf 420°C erhitzt wird, während die Gewichtsprozent des Ausgangskautschuks von 10 bis 70% variiert werden. Wie man aus der Figur sehen kann, führen höhere Gewichtsprozent zu einer höheren Ausbeute des Öls. Vom Standpunkt der Ölausbeute liegen die Gewichtsprozent vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70%.

Aus den Fig. 4 und 5 wird man erkennen, daß, wenn der vulkanisierte Kautschuk bei überkritischen Bedingungen behandelt wird, bei denen die Temperatur eine kritische Temperatur von 374°C übersteigt, in geeigneter Weise eine ölige Substanz erreicht werden kann, obgleich die Ausbeute in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern variiert werden kann.

Man wird bemerken, daß die ölige Substanz, die in dieser und der vorstehenden Ausführungsform der Erfindung erhalten wird, hauptsächlich aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen besteht, die 50 bis 60 Gew.-% der gesamten öligen Substanz ausmachen. Neben den paraffinischen Kohlenwasserstoffen enthält die Substanz außerdem olefinische Kohlenwasserstoffe. Geringe Mengen an Alkohol und zyklischen Verbindungen können in Abhängigkeit vom Typ des anfänglichen vulkanisierten Kautschuks ebenfalls enthalten sein. Die paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe besitzen in den Hauptanteilen jeweils 15 bis 25 Kohlenstoffatome. Die Alkohole schließen zum Beispiel 1-Octadecanol und 1-Dodecanol ein und die zyklischen Verbindungen schließen zum Beispiel Cyclopentan und Cyclohexan und dergleichen ein. Unnötig zu erwähnen, daß, falls erforderlich, die Kohlenwasserstoffe von anderen Bestandteilen in üblicher Art und Weise abgetrennt werden können.

Fig. 6 zeigt die Beziehung zwischen der Ausbeute der öligen Substanz und dem Füllverhältnis. Bei dieser Vorgehensweise werden die Gewichtsprozent des Ausgangskautschuks bei 30% gehalten, während das Füllverhältnis geändert wird. Aus den Fig. 4 und 6 kann man sehen, daß, obgleich ein Füllverhältnis im Bereich von 10 bis 80% verwendet werden kann, es bevorzugt ist, ein Füllverhältnis von nicht weniger als 40% zu verwenden.

Fig. 7 zeigt die Beziehung zwischen der Ausbeute der öligen Substanz oder dem Gewicht an klebrigem Material und der Reaktionstemperatur. In diesem Testverfahren werden die Reaktionsbedingungen so festgelegt, daß die Reaktionszeit 30 Minuten beträgt, die Gewichtsprozent des Ausgangskautschuks 30% betragen, das Füllverhältnis 30% beträgt und die Konzentration der wäßrigen NaOH-Lösung 1N beträgt.

Das Gewicht an klebrigem Material wird bestimmt, indem eine ölige Substanz in ein Glasrohr gegeben wird, ein Glasstab bis zu einer Tiefe von 1 cm von der Oberfläche der öligen Substanz aus gesehen eingetaucht und der Stab entfernt wird, um das Gewicht der anhaftenden öligen Substanz zu messen. Dieses Gewicht wird als Gewicht an klebrigem Material angenommen und wird als die relative Viskosität der öligen Substanz bewertet.

In Fig. 7 ist die Ölausbeute durch "●" angegeben und das Gewicht an klebrigem Material durch "○". Aus dieser Figur kann man sehen, daß in einem Temperaturbereich, in dem die überkritischen Bedingungen nicht erzeugt werden oder die Temperatur nicht 374°C erreicht, die Umwandlung in eine ölige Substanz nicht stattfindet. Andererseits ist die Verflüssigung, wenn die Temperatur 450°C übersteigt, abgeschlossen und es wird bewirkt, daß die ölige Substanz niedriger im Molekulargewicht ist oder vergast wird. Dies führt zu Absenkungen

des Gewichts des klebrigen Materials und der Ölausbeute.

In ähnlicher Weise zeigt Fig. 8 die Beziehung zwischen der Ausbeute der öligen Substanz oder dem Gewicht an klebrigem Material und der Reaktionszeit. In diesem Testverfahren werden die Reaktionsbestimmungen so festgelegt, daß die Reaktionstemperatur auf 420°C eingestellt wird, die Gewichtsprozent des Ausgangskautschuks 30% betragen, das Füllverhältnis 30% beträgt und die Konzentration der wäßrigen NaOH-Lösung 1N beträgt.

In Fig. 8 ist die Ölausbeute durch "●" angegeben und das Gewicht an klebrigem Material durch "○". Aus dieser Figur kann man sehen, daß in einer Reaktionszeit, die kürzer ist als 15 Minuten, die Zersetzung der öligen Substanz voranschreitet, während das Gewicht an klebrigem Material verringert wird. Ein nicht-zersetzter Kautschukrückstand bleibt jedoch zurück. Wenn die Reaktionszeit 15 Minuten übersteigt, ändern sich das Gewicht an klebrigem Material und die Ölausbeute nicht wesentlich. Angesichts dieser Tatsache ist die Reaktionszeit vorzugsweise nicht kürzer als 15 Minuten.

Fig. 9 zeigt die Beziehung zwischen der Ausbeute der öligen Substanz oder dem Gewicht an klebrigem Material und der Konzentration der wäßrigen NaOH-Lösung. Obgleich die Zersetzungsreaktion unter Verwendung von Wasser als dem Reaktionsmedium vollendet wird, kann die Verwendung einer Base, wie etwa NaOH, die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant erhöhen. In diesem Testverfahren werden die Reaktionsbedingungen so festgelegt, daß die Reaktionstemperatur auf 420°C eingestellt wird, die Reaktionszeit 15 Minuten beträgt, die Gewichtsprozent des Ausgangskautschuks 30% betragen und das Füllverhältnis 30% beträgt, wie in Fig. 9 dargestellt.

Der Einfluß der NaOH-Konzentration auf den Zeitraum bis zum Ende der Reaktion wird wie folgt zusammengefaßt.

| NaOH-Konzentration (Normalität) | Zeitraum bis zum Ende der Reaktion (Minuten) |
|------------------------------------|--|
| 0 | 120 Minuten ^{*1)} |
| 1 | 15 |
| 2 | 15 |
| 3 | 15 |
| 5 | 15 |
| 10 | 15 |

*1) Die Ölumwandlung ist abgeschlossen, wenn die Reaktionszeit 120 Minuten beträgt.

Wenn man das vorstehende zusammenfaßt, schließen bevorzugte Bedingungen für die überkritische Reaktion des Verfahrens der Erfindung eine Reaktionstemperatur von 400 bis 500°C, bevorzugter von 400 bis 450°C, eine Reaktionszeit von nicht weniger von 15 Minuten für eine basische wäßrige Lösung und von nicht weniger als 120 Minuten für Wasser und ein Füllverhältnis von 10 bis 80% ein. Zusätzlich ist eine basische wäßrige Lösung gegenüber Wasser zur Verwendung als Reaktionsmedium bevorzugt. Wenn eine Reaktionstemperatur von mehr als 450°C verwendet wird, kann es nicht möglich sein, einen druckbeständigen Behälter angesichts der Struktur desselben vollständig abzudichten. Obgleich ein Füllverhältnis von mehr als 80% verwendet werden kann, wird die hermetische Abdichtung des Behälters unter solchen Bedingungen schwierig sein.

Man wird bemerken, daß es bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung wesentlich ist, daß das Reaktionsmedium, d. h. Wasser oder eine basische wäßrige Lösung, in einem überkritischen Zustand vorliegt, wenn die Umwandlungs- oder Zersetzungsreaktion durchgeführt wird.

Die Umwandlungsreaktionsgeschwindigkeit kann durch Zugabe eines Metallsalzes oder -oxides zum Reaktionssystem weiter verbessert werden, wie im Zusammenhang mit der zweiten Ausführungsform der Erfindung dargelegt ist. Wie bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung angegeben, dauert es etwa 15 Minuten oder länger, bevor die Umwandlungsreaktion unter überkritischen Bedingungen abgeschlossen ist. Bis zu 15 Minuten kann ein nicht-zersetzter Kautschukrückstand im Reaktionssystem zurückbleiben.

Ein anfänglicher vulkanisierter Kautschuk, der aus 100 Gewichtsteilen EPDM, 3 Gewichtsteilen Dixylyldisulfid, 5 Gewichtsteilen Zinkoxid, 2 Gewichtsteilen Schwefel und 2 Gewichtsteilen eines Beschleunigers DM besteht, wird in feine Stücke zerteilt. Die feinen Stücke werden in eine wäßrige 1N NaOH-Lösung gegeben und unter überkritischen Bedingungen eines Gewichtsprozentanteils des Ausgangskautschuks von 30%, eines Füllverhältnisses von 30% und einer Temperatur von 420°C, auf die die feinen Stücke mit einer Rate von 40°C Minute erhitzt werden, einer Zersetzung zu einer öligen Substanz unterzogen. Die Beziehung zwischen der Reaktionszeit und der Ölausbeute ist in Fig. 10 dargestellt. In der Figur bezeichnet "○" die unvollständige Ölumwandlung,

d. h. das Zurückbleiben nicht-zersetzten Kautschuks, und " " zeigt im wesentlichen die vollständige Ölumwandlung an. Wie oben im Hinblick auf die zweite Ausführungsform angegeben, dauert es etwa 15 Minuten oder länger bis zur Vervollständigung der Ölumwandlung. Die Beziehung, die in Fig. 10 dargestellt ist, belegt, daß die vollständige Ölumwandlung nicht innerhalb einer Reaktionszeit von 15 Minuten zu erwarten ist, obgleich die Ölausbeute nicht notwendigerweise niedrig ist.

Unter denselben Reaktionsbedingungen — ausgenommen daß die Reaktionszeit bei 2 Minuten gehalten wird und jeweils verschiedene ZnO-Mengen zum Reaktionssystem jeweils zugegeben werden — wird die Ölausbeute in Beziehung zur Variation in der ZnO-Menge überprüft. Die Ergebnisse sind unten dargestellt:

| ZnO-Menge (g) | S : Zn | Ölausbeute (%) |
|---------------|----------|---------------------------------|
| 0 | 1 : 0,56 | unvollständige Umwandlung zu Öl |
| 0,058 | 1 : 1 | 92 |
| 0,50 | 1 : 4,4 | 88 |

Der Ausdruck "S : Zn" bedeutet die Mol Schwefel im Kautschuk/die Gesamt-Mol Zink im System. Der Ausdruck "Gesamt-Mol Zink im System" soll die Gesamt-Mol Zink bedeuten, die im Kautschuk enthalten sind, und das zugesetzte Zink. Aus den obigen Ergebnissen kann man sehen, daß äquimolare Mengen an Zn und S optimal sind, obgleich ein weiterer Molbereich von Zn : S verwendet werden kann.

Wie oben angegeben, können Metalloxide oder -salze als Katalysator verwendet werden. Beispiele für Metalloxide oder -salze schließen ZnO , CoO , MoO_3 , NiO , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und dergleichen ein. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Kombinationsverbindungen oder -oxide können ebenfalls verwendet werden. Solche Kombinationsverbindungen sind zum Beispiel von Catalyst Chem. Ind. Co., Ltd., unter den Bezeichnungen HT-D3T (der 3,7 Gew.-% CoO und 14,0 Gew.-% MoO_3 enthält), CDS-D21T (der 4,5 Gew.-% CoO und 17,0 Gew.-% MoO_3 enthält) und dergleichen erhältlich. Wenn diese Kombinationsverbindungen in Kombination mit einem Metalloxid wie etwa ZnO verwendet werden, kann die Reaktionszeit verkürzt werden. Die Beziehung zwischen dem Katalysatortyp und der Zeit bis zur Vervollständigung der Umwandlungsreaktion ist wie folgt:

| Katalysatortyp | Reaktionszeit |
|---|---------------|
| ZnO | 2 Minuten |
| HT-D3T | 2 Minuten |
| CDS-D21T | 1 Minute |
| Mischung von ZnO , HT-D3T und CDS-D21T | 30 Sekunden |

(1 : 1 : 1 auf Gewichtsbasis).

So kann eine so kurze Reaktionszeit wie 30 Sekunden für eine vollständige Ölumwandlung realisiert werden, wenn die Mischung eingesetzt wird.

Im allgemeinen wird das Metalloxid oder -salz in einer Menge von nicht weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf den vulkanisierten Kautschuk, zugegeben. Vorzugsweise wird das Metall in einer Menge zugegeben, die äquimolar zu oder höher als die Schwefelmenge im Kautschuk ist.

In derselben Art und Weise, wie in dem Fall, bei dem eine Reaktionszeit von 2 Minuten verwendet wird, wie oben dargelegt, wird die Reaktionszeit verändert, um die Ölausbeute zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Fig. 11 dargestellt. Die Figur zeigt, daß, wenn die Reaktionszeit 2 Minuten oder mehr beträgt, die Ausbeute 88% oder mehr beträgt und die Ölumwandlung in befriedigender Weise abläuft, d. h. kein nicht-zersetzter Kautschuk im Reaktionssystem zurückbleibt. Wenn ZnO in Kombination mit CoO , MoO_3 oder dergleichen verwendet wird, wird eine höhere Ausbeute von 95% innerhalb einer kürzeren Reaktionszeit erreicht. Genauer gesagt ist eine Reaktionszeit in der Größenordnung von Sekunden möglich.

In der ersten Ausführungsform wird die schwefelhaltige Zusammensetzung unter Hydrothermalbedingungen unter Verwendung von Metalloxiden oder -salzen entschwefelt. Man nimmt an, daß die Entschwefelungsreaktion so abläuft, wie schematisch in Fig. 12 dargestellt. Genauer gesagt dient das Metalloxid oder -salz dazu, mit Schwefelwasserstoff zu reagieren, der während des Verlaufs der Spaltung der Vernetzungsketten aufgrund der Hydrolyse produziert wird. Dadurch wird der Schwefelwasserstoff, d. h. Schwefel, aus der schwefelhaltigen Reaktion entfernt.

Wenn ein vulkanisierter Kautschuk verwendet wird, wie in der zweiten Ausführungsform, wird Schwefel entfernt, wie in Fig. 12 dargestellt. Wenn das auf diese Art schwefelabgereicherte Kautschukprodukt weiter unter überkritischen Bedingungen behandelt wird, wird das Produkt eine Dehydratisierung durchlaufen und die anschließende Hydrierung durchlaufen, um eine ähnliche Substanz zu liefern. Alternativ wird ein Teil des vulkanisierten Kautschuks direkt thermisch zu niedermolekularen Verbindungen zersetzt und dann hydriert, wie in Fig. 13 dargestellt. Diese Reaktionen werden durch Zugabe von Metalloxiden oder -salzen beschleunigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschwefelung einer schwefelhaltigen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren umfaßt, daß eine schwefelhaltige Zusammensetzung bereitgestellt wird, ein wäßriges Medium und ein Schwefel-Absorptionsmittel zur Zusammensetzung zugegeben werden und die resultierende Mischung einer hydrothermalen Reaktion unter Bedingungen einer Temperatur von 350 bis 420°C und einem Druck von weniger als 150 kg/cm² für einen zur Entschwefelung ausreichenden Zeitraum unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltige Zusammensetzung ein vulkanisierter Kautschuk (Gummi) ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Medium Wasser ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Medium eine basische wäßrige Lösung ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die basische wäßrige Lösung eine Normalität von 1 bis 5 besitzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwefel-Absorptionsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metalloxiden, Metallsalzen und Mischungen derselben besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Reaktion bei einem Füllverhältnis von 10 bis 40% und einem Gewichtsprozentanteil der schwefelhaltigen Zusammensetzung in der Mischung von 30 bis 70% bewirkt wird.
8. Verfahren zur Umwandlung von Produkten aus vulkanisiertem Kautschuk (Gummi) in ein Ölgemisch, das hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kautschukprodukt, das mit Schwefel oder einem Peroxid vulkanisiert ist, bereitgestellt wird, ein wäßriges Medium dem Kautschukprodukt zugegeben wird, die resultierende Mischung unter überkritischen Bedingungen einer Temperatur von 374 bis 500°C und einem Druck von nicht weniger als 255 kg/cm² einer Zersetzung unterzogen wird, wodurch eine ölige Substanz erhalten wird, die hauptsächlich aus gemischten Kohlenwasserstoffen besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Bereich von 400 bis 500°C liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt aus vulkanisiertem Kautschuk ein vulkanisierter Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Medium Wasser ist.
12. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Medium ein basisches wäßriges Medium ist.
13. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die gemischten Kohlenwasserstoffe paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe mit von 15 bis 25 Kohlenstoffatomen umfassen.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mit einem Füllverhältnis von 10 bis 40%, einem Gewichtsprozentanteil des vulkanisierten Kautschuks von 30 bis 70% und für eine Reaktionszeit von nicht weniger als 15 Minuten behandelt wird, wenn die basische wäßrige Lösung verwendet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung nach Zugabe eines Metallsalzes oder -oxides behandelt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz oder -oxid im wesentlichen aus Zinkoxid besteht.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz oder -oxid im wesentlichen aus einer Mischung von Zinkoxid mit einem anderen Metalloxid oder -salz besteht.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz oder -oxid in einer Menge von nicht weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf den vulkanisierten Kautschuk, vorhanden ist.

Hierzu 13 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseit -

FIG. 1

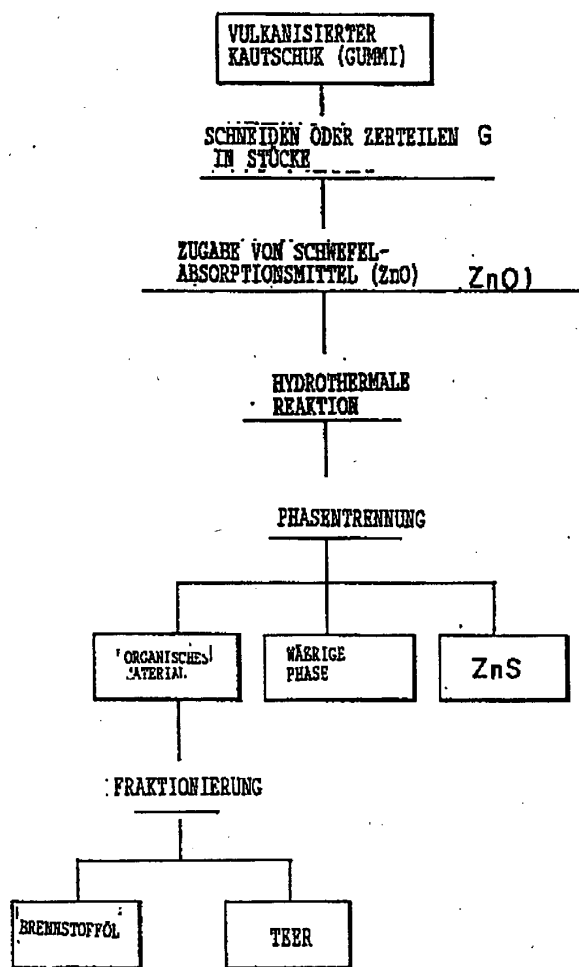


FIG. 2

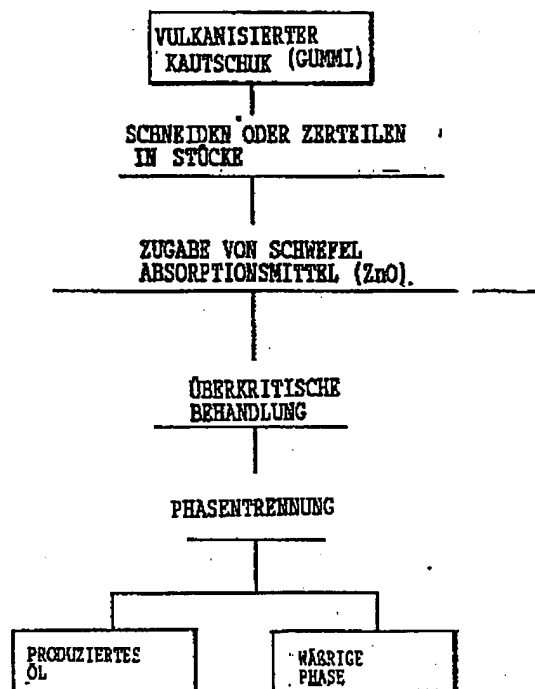


FIG. 3

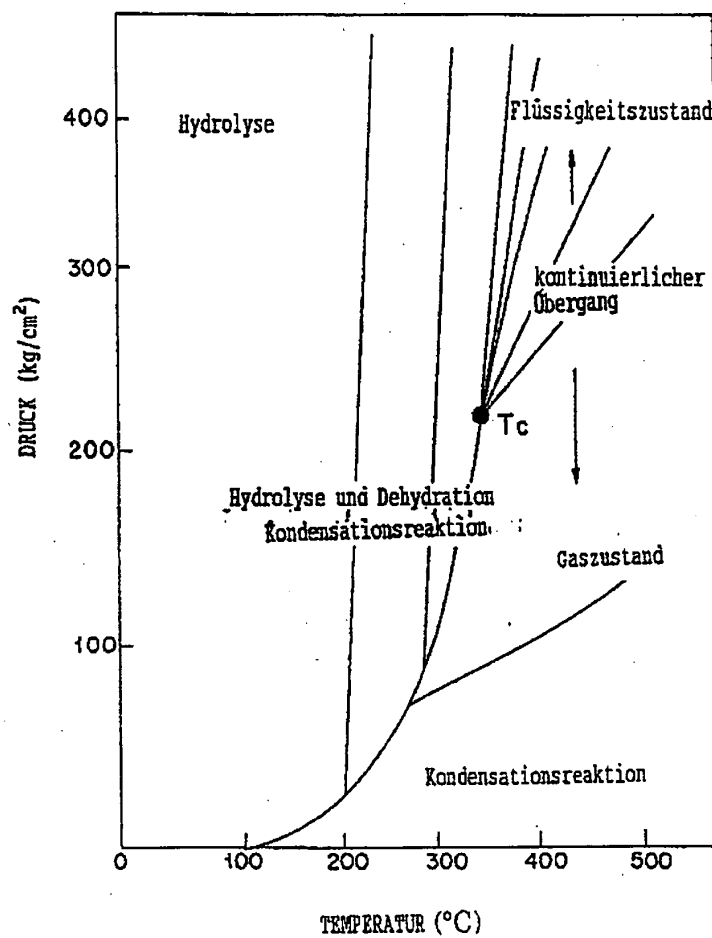
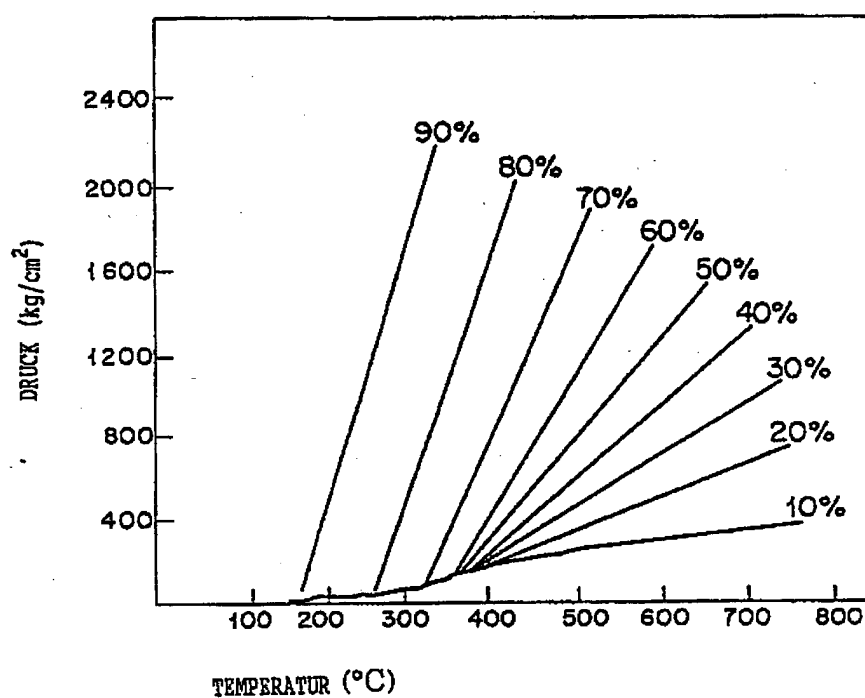


FIG. 4



Entsprechende Zahlen geben ein Füllverhältnis an.

FIG. 5

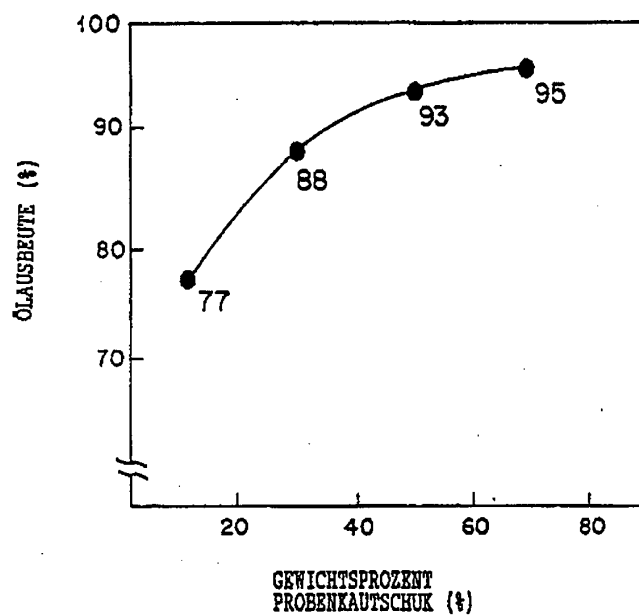


FIG. 6

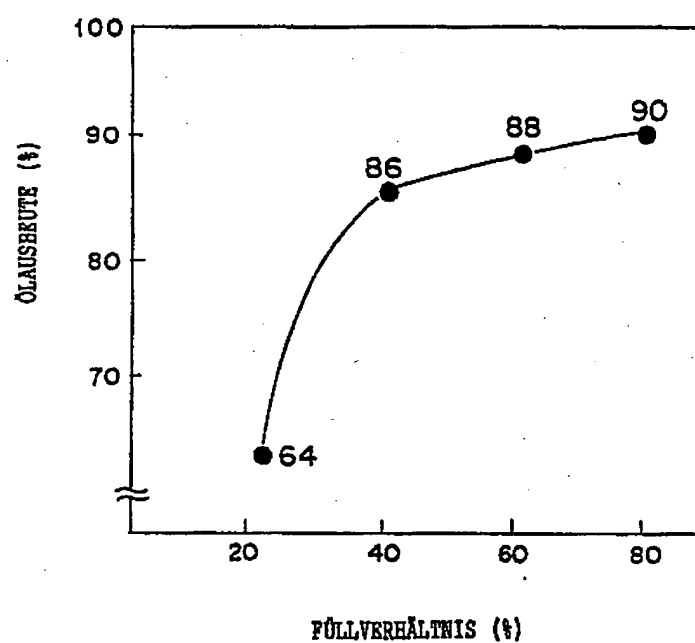


FIG. 7

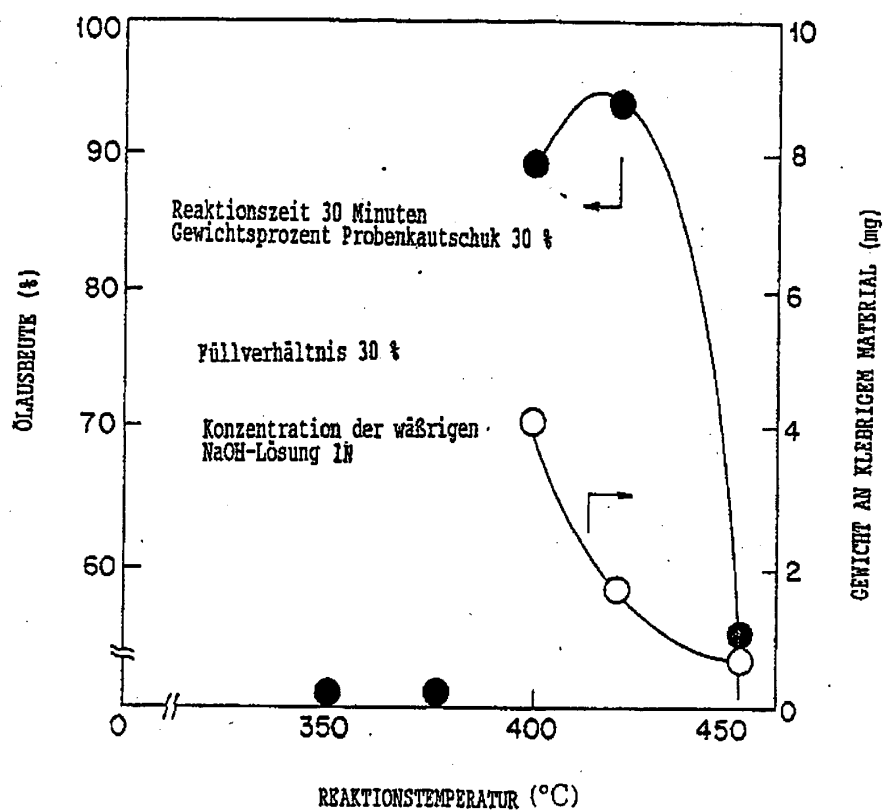


FIG. 8

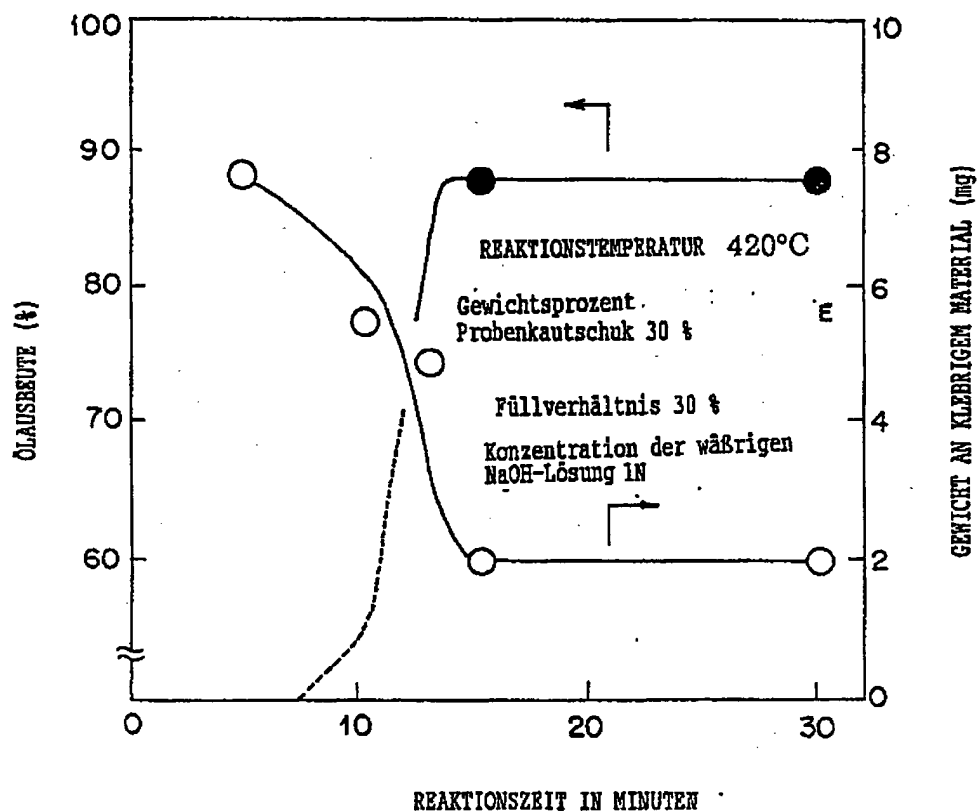


FIG. 9

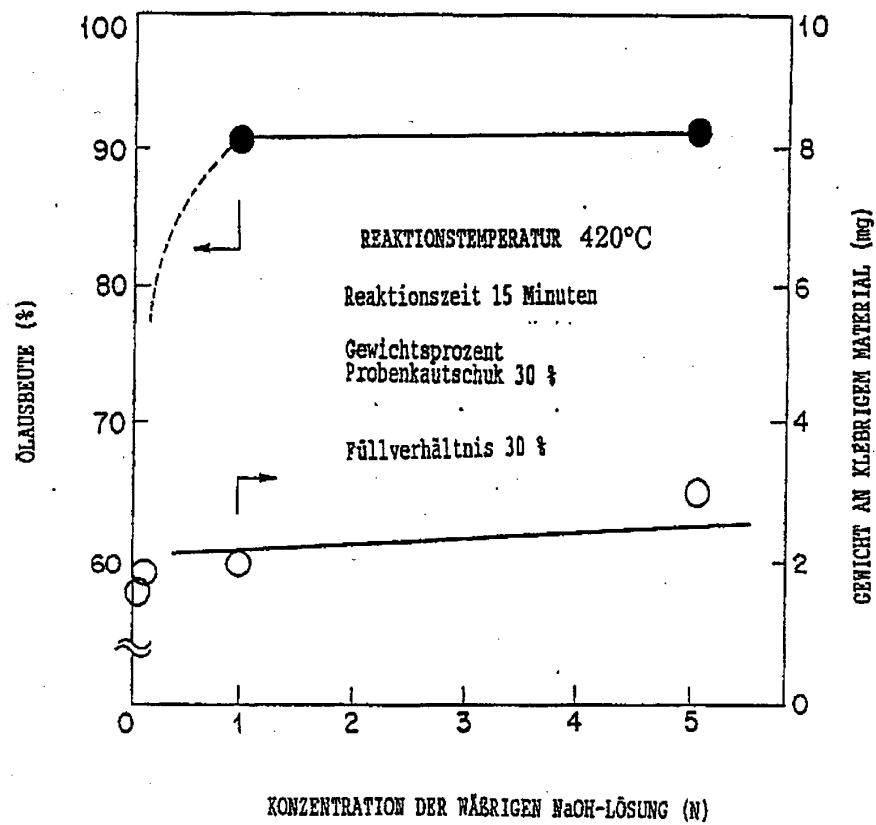


FIG. 10

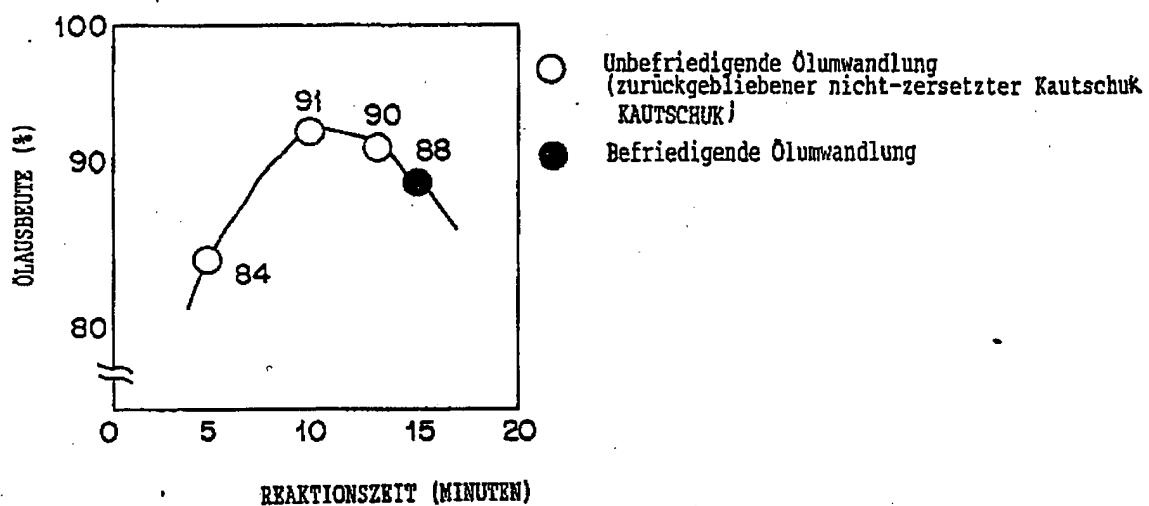


FIG. 11

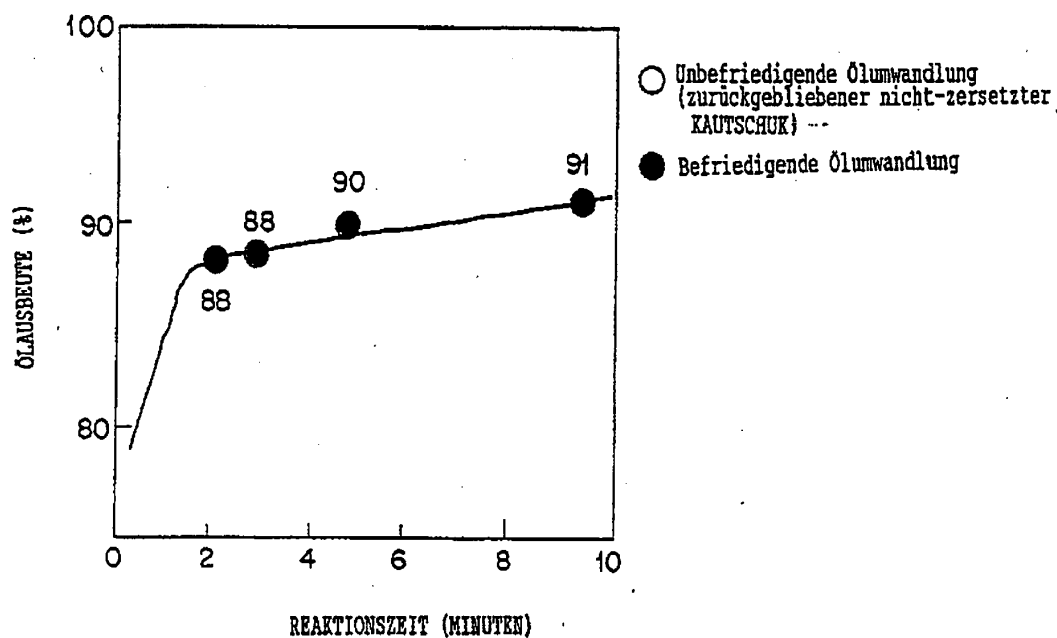


FIG. 12

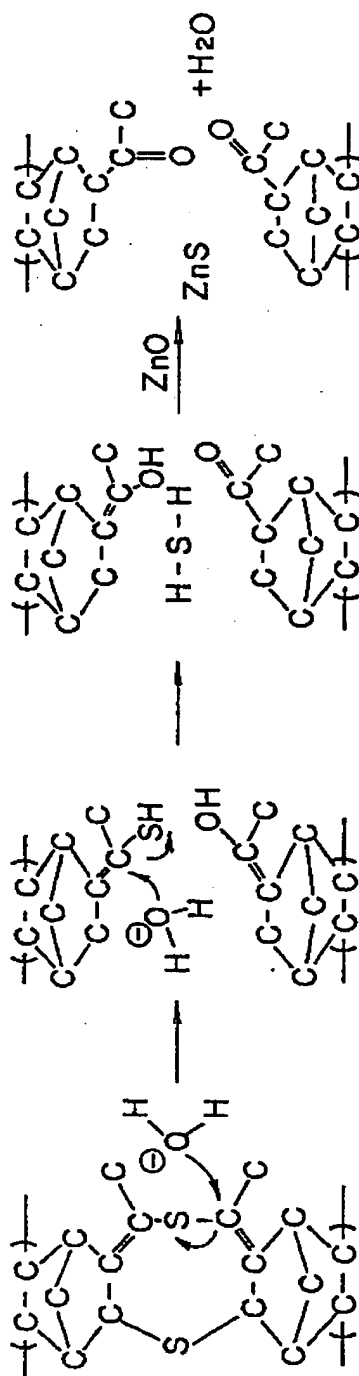


FIG. 13

